






PRODUCTION OF HEAT-RESISTANT CROSSLINKED EPOXY RESIN**Publication number:** JP1313518 (A)**Publication date:** 1989-12-19**Inventor(s):** KURISUCHIYAN HERUTSUIHI; BERUNBUARUTO
DOIPUTSUA; YOOZEFU ESUTERUBAUAA**Applicant(s):** WACKER CHEMIE GMBH**Classification:****- international:** C08G59/40; C08G59/50; C08G77/38; C08L83/08; C08G59/00;
C08G77/00; C08L83/00; (IPC1-7): C08G59/50; C08G77/38**- European:** C08G59/40B6; C08G59/50H; C08L83/08**Application number:** JP19890101850 19890424**Priority number(s):** DE19883813719 19880422**Also published as:** EP0338550 (A2) EP0338550 (A3) DE3813719 (A1) AU612477 (B2) AU3326189 (A)

more >>

Abstract not available for JP 1313518 (A)

Abstract of corresponding document: EP 0338550 (A2)

Heat-resistant, crosslinked epoxy resins are obtained by crosslinking an epoxy resin essentially by means of a silicon compound containing basic nitrogen which is bonded to silicon via carbon and to which at least one hydrogen atom is directly bonded, and subsequently conditioning the crosslinked epoxy resin.

EP0338550 (A2) EP0338550 (A3) DE3813719 (A1) AU612477 (B2) AU3326189 (A)

Data supplied from the esp@cenet database — Worldwide

⑫ 公開特許公報(A)

平1-313518

⑤Int.Cl.⁴

C 08 G 59/50

77/38

識別記号

N J A

N J J

N U F

庁内整理番号

8416-4 J

8416-4 J

6609-4 J

⑬公開 平成1年(1989)12月19日

審査請求 有 請求項の数 4 (全7頁)

⑭発明の名称 耐熱性架橋エポキシ樹脂の製造方法

⑰特 願 平1-101850

⑱出 願 平1(1989)4月24日

優先権主張 ⑳1988年4月22日㉑西ドイツ(DE)㉒P3813719.4

⑳発 明 者 クリスチャン・ヘルツ ドイツ連邦共和国ターヒング・シュレッツケンパウエル 1
イヒ㉑発 明 者 ベルンヴァルト・ドイ ドイツ連邦共和国ブルクハウゼン・フィルヒヨヴシュトラ
ブツアー ーセ 14㉒出 願 人 ワツカー・ケミー・ゲ ドイツ連邦共和国ミュンヘン22・プリンツレーゲンテンス
ゼルシャフト・ミツ トラーセ 22
ト・ベシユレンクテ
ル・ハフツング

㉓代 理 人 弁理士 矢野 敏雄 外1名

最終頁に続く

明 細 書

1 発明の名称

耐熱性架橋エポキシ樹脂の製造方法

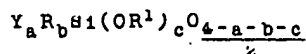
2 特許請求の範囲

1. エポキシ樹脂を、主に、炭素を介してケイ素と結合し、少なくとも1個の水素原子と直接結合している塩基性窒素を有するケイ素化合物を用いて架橋させ、引き続き架橋したエポキシ樹脂を熱処理することを特徴とする耐熱性架橋エポキシ樹脂の製造方法。

2. 150℃～250℃で、少なくとも2時間にわたり熱処理を行う請求項1記載の方法。

3. 架橋すべきエポキシ樹脂の少なくとも一部が、2, 2-ビス-(4-ヒドロキシフェニル)-プロパンとエピクロロヒドリンとからなる請求項1または2記載の方法。

4. 炭素を介してケイ素と結合している塩基性窒素を有するケイ素化合物が一般式：



[式中Rは基1個につき1～8個の炭素原子を有する、同じかまたは異なる1価の炭化水素基を表わし、R¹は基1個につき1～4個の炭素原子を有する、同じかまたは異なるアルキル基を表わし、Yは少なくとも1個の水素原子と直接結合している塩基性窒素を有する、同じかまたは異なる1価のSiC結合有機基を表わし、aは0または1、平均して0.02～1.0であり、bは0、1、2または3、平均して0.0～2.0であり、cは0、1、2または3、平均して0.0～2.0である]で示される単位からのオルガノポリシロキサンである請求項1から3までのいずれか1項記載の方法。

3 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

本発明は耐熱性架橋エポキシ樹脂の製造方法に関する。

[従来の技術]

室温で、炭素を介してケイ素と結合し、少な

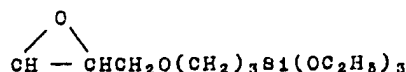
くとも1個の水素原子と直接結合している塩基性窒素を有するケイ素化合物を用いてエポキシ樹脂を架橋させることはすでに公知である。これについてはたとえば米国特許第4413104号明細書(発行日:1983年11月1日、ドイプツァー(Deubzer)および協力者、Wacker-Chemie GmbH)、例1、第2段、を参照。西ドイツ国特許出願公告第1125171号明細書(公告日:1962年、3月8日、グリープシュ(E.Griebsch)および協力者、Schering AG)には、エポキシ樹脂用硬化剤としてSiO₂結合し、少なくとも1個の水素原子と直接結合している塩基性窒素を有するケイ素化合物が記載されており、この際例2により、加熱することによつて硬化を行つている。

〔発明が解決しようとする課題〕

本発明の課題は、耐熱性である、つまり表面硬度および機械的形狀安定性が、加熱した際にもほとんど不変に維持されるような架橋エポキシ樹脂を提供することであつた。

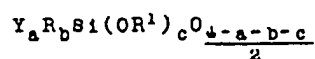
に好ましい。本発明による方法の際に有利に使用されるエポキシ樹脂の他の例は、トリグリシジルイソシアヌレートならびにビス-(4-ヒドロキシフェニル)-メタン(ビスフェノールF)とエピクロロヒドリンとの反応生成物ならびにフェノールノボラックおよびクレゾールノボラックである。

エポキシ樹脂は有機ケイ素化合物、たとえば式:



で示されるシランまたはヒドロキシ基および/またはアルコキシ基含有オルガノポリシロキサンと反応させることにより変性されていてもよい。

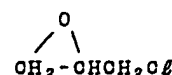
炭素を介してケイ素と結合し、少なくとも1個の水素原子と直接結合している塩基性窒素を有するケイ素化合物は有利には式:



〔課題を解決するための手段〕

この課題は、本発明により、主に、炭素を介してケイ素と結合する、少なくとも1個の水素原子と直接結合している塩基性窒素を用いてエポキシ樹脂を架橋させ、引き続き架橋したエポキシ樹脂を熱処理することにより解決された。

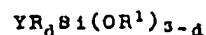
本発明による方法で使用するエポキシ樹脂は、今までに架橋エポキシ樹脂の製造のために使用された任意のエポキシ樹脂であつてもよい。この種のエポキシ樹脂は、たとえば“Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology”, 第3版、9巻、267~290頁から公知である。従つてこれについては詳説するにはおよばない。エポキシ樹脂成形材料が、エポキシ樹脂の少なくとも一部として、2,2-ビス-(4-ヒドロキシフェニル)-プロパン(ビスフェノールA)とエピクロロヒドリン、つまり式:



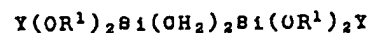
の化合物とからの反応生成物を含有するのが特

〔式中Rは基1個につき1~8個の炭素原子を有する、同じかまたは異なる1個の炭化水素基を表わし、R¹は基1個につき1~4個の炭素原子を有する、同じかまたは異なるアルキル基を表わし、Yは、少なくとも1個の水素原子と直接結合している塩基性窒素を有する、同じかまたは異なる1個のSiC結合有機基を表わし、aは0または1、平均で0.02~1.0であり、bは0、1、2または3、平均で0.0~2.0であり、cは0、1、2または3、平均で0.0~2.0である〕で示される単位からなるオルガノポリシロキサンである。

炭素を介してケイ素と結合し、少なくとも1個の水素原子と直接結合している塩基性窒素を有するケイ素化合物はたとえば式:

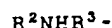


〔式中Y、RおよびR¹はそれぞれ前記したものを表わし、dは0、1または2である〕で示されるシラン、式:

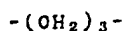


〔式中 Y および R^1 はそれぞれ前記したものを表わす〕で示されるシリカルペンまたは前記した 3 種類の、炭素を介してケイ素と結合し、少なくとも 1 個の水素原子と直接結合した塩基性窒素を有するケイ素化合物の少なくとも 1 種数からなる少なくとも 1 個の化合物と、1 分子中 2 ～ 15 個の炭素原子を有する炭化水素ジオール、たとえばジエテングリコール、ビスフェノール A またはビスフェノール F、炭化水素トリオール、たとえばグリセリンまたはアルコール性ヒドロキシル基を有する純粋有機ポリマー、たとえばヒドロキシポリエステル、ヒドロキシポリエーテル、ヒドロキシポリアクリレートまたはヒドロキシポリウレタンとの反応生成物であつてもよい。

有利には、前記反応生成物は、反応生成物 3000g、特に反応生成物 1500g につき、少なくとも 1 個の水素原子と直接結合している塩基性窒素と炭素を介して結合している平均で少なくとも 1 個のケイ素原子を含有している。



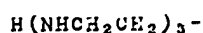
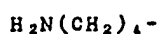
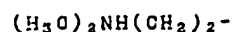
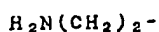
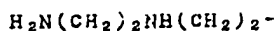
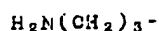
〔式中 R^2 は水素原子、または基 1 個につき 1 ～ 8 個の炭素原子を有する同じかまたは異なるアルキル基またはシクロアルキル基を表わし、 R^3 は基 1 個につき 1 個または 3 個または 4 個の炭素原子を有する同じかまたは異なる直鎖または分岐鎖の、脂肪族多価結合を有していない炭化水素基、特に式：



の基を表わす〕で示されるようなものである。

アルキル基およびシクロアルキル基 R の例は、完全にアルキル基ないしはシクロアルキル基 R^2 と一致する。

アミノアルキル基 R^2 の例は式：

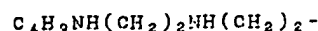


炭化水素基 R の例はメチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基および 2-エチルヘキシル基、ならびにブチル基；炭素原子と水素原子とから構成され脂肪族多価結合を有する基、たとえばビニル基およびアリル基；環式脂肪族炭化水素基、たとえばシクロペンチル基、シクロヘキシル基ならびにメチルシクロヘキシル基；芳香族炭化水素基、フェニル基およびキセニル基；アルカール基、たとえばトリル基；アラール基、たとえばベンジル基である。

好ましくは、炭化水素基 R は、特に直接結合水素原子を有する塩基性窒素と、炭素を介して結合しているケイ素原子に結合している場合には脂肪族多価結合を有していない。容易に入手可能なため、さらに基 R の総数の少なくとも 50% がメチル基であることが有利である。

基 1 個につき 1 ～ 4 個の炭素原子を有するアルキル基 R の前記の例は、基 R^1 と完全に一致する。

好ましくは基 Y は、式：



で示されるようなものである。

好ましくは、a が平均で 0.05 ～ 0.4 であり、b が平均で 0.5 ～ 1.5 であり、c が平均で 0.1 ～ 1.0 である。

本発明により架橋すべきエポキシ成形材料は、炭素を介してケイ素と結合し、少なくとも 1 個の水素原子と直接結合している塩基性窒素を有するケイ素化合物の 1 種またはこの種のケイ素化合物の少なくとも 2 つの異なる種からの混合物を含有していてもよい。

好ましくは、本発明により架橋可能なエポキシ成形材料は、炭素を介してケイ素と結合し、少なくとも 1 個の水素原子と直接結合している塩基性窒素を有するケイ素化合物を、炭素を介してケイ素と結合し、少なくとも 1 個の水素原子と直接結合している塩基性窒素を有するようなものとは異なる全ての樹脂の総重量に対して 5 ～ 90 重量%、特に 25 ～ 70 重量%の量で含有している。

さらに、エポキシ基1個につき窒素と直接結合した水素原子0.8～1.5、特に1.0～1.3が存在するのが有利である。

エポキシ樹脂および炭素を介してケイ素と結合し、少なくとも1個の水素原子と直接結合している塩基性窒素を有するケイ素化合物に対して付加的に、本発明により架橋可能なエポキシ成形材料は常用の成分を含有していてもよい。このような成分の例は市販のエポキシ樹脂用架橋剤、たとえばケイ素原子不含のアミノ化合物またはアミノアミド化合物、たとえばメラミン樹脂、溶剤、たとえばメチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、エチレングリコールまたはキシロール異性体混合物またはこの種の少なくとも2種類の溶剤からの混合物、硬化触媒、たとえばテトラブチルチタネートまたはアルミニウムトリブチル（ブチルアセチルアセチルチタネート）、顔料、たとえば二酸化チタン、流展助剤および希釈剤である。

本発明による方法において、架橋の前に、エ

200℃での熱処理の際にほとんど不変の表面硬度を有すが、通常のアミノアミドで架橋させ、引き続き熱処理したエポキシ樹脂の表面硬度は熱処理の際に明らかに減少する。

本発明の方法によつて製造した、耐熱性架橋エポキシ樹脂は、熱処理の際にほとんど不変の表面硬度を有するばかりか、特に耐水性である、つまり通常のアミノアミドで架橋させ、引き続き熱処理したエポキシ樹脂と比較してわずかな吸水性を示すにすぎない。

本発明により製造した耐熱性架橋エポキシ樹脂は、電気工学においてモータおよび絶縁体用の含浸用樹脂として、ならびに著しく熱負荷のかかる圧搾ロールの被覆剤としておよび注し込み用樹脂としても使用される。

【実施例】

次の実施例において、全てのパーセンテージは他に記載されていない限り重量%を表わす。

例1

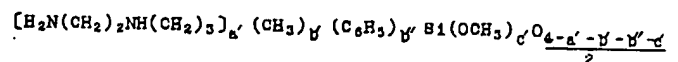
a) 市販のキシロール異性体混合物中の2.4%

ポキシ樹脂は、少なくとも1個の水素原子と直接結合している塩基性窒素を有する化合物とは別々に貯蔵する。架橋するために、エポキシ樹脂と、少なくとも1個の水素原子と直接結合している塩基性窒素を有する化合物とを互に混合する。これらの双方の成分を混和した後（その際、アミノアミドを架橋剤として含有するものよりも低粘度である混合物が得られる）、この組成物を室温で数日間架橋させる。架橋は40℃～120℃の温度に加熱することにより促進することができる。

架橋に引き続き、架橋エポキシ樹脂を熱処理する。熱処理は有利に150℃～250℃、特に180℃～250℃、特に好ましくは200℃～250℃で、有利に少なくとも2時間、特に好ましくは4時間にわたり行なう。この場合架橋エポキシ樹脂の熱処理は工業的に使用する過程で行つてもよい。

熱処理した架橋エポキシ樹脂は200℃までの温度での加熱の際、ないしは150℃～

B1結合ヒドロキシ基を有するオルガノポリシロキサン75%溶液47.2g（ただしこのオルガノポリシロキサンにおいて、B10結合有機基対ケイ素原子の比は1.46:1.0であり、この基の総数の37%はフェニル基であり、残りのB10結合した有機基はメチル基である）をN-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン180gと混合した。こうして得られた混合物を100℃で3時間加熱した。引き続き、この条件下で150℃で1hPa（絶対）で沸騰する反応混合物の成分を留去した。残分として粘度2.2 Pa.s（25℃）および塩基度3.13 meq/gを有するオルガノポリシロキサンが得られた。こうして得られたオルガノポリシロキサンは式：



〔式中a'は平均で0.2であり、y'は平均で0.7であり、yは平均で0.4であり、c'は平均で0.4である〕で表される。

b) 当量 200 を有する、2, 2 - ビス - (4 - ヒドロキシフェニル) - プロパンとエピクロロヒドリンとからなる市販の反応生成物 42g を、オルガノポリシロキサン 47g (この製造は前記 a) に記載した) と混合した。混合物から試料体を注し込み成形し、120℃で4時間硬化させ、引き続き200℃で4時間熱処理した。熱処理後、架橋エポキシ樹脂は次の値のショアーD 硬度 (DIN 53505 により測定) を示した:

ショアーD (25℃): 84

ショアーD (200℃): 52

熱処理前には、架橋エポキシ樹脂のショアーD 硬度は200℃で、 ≤ 30 にすぎなかった。

比較例 1

当量 190 を有する、2, 2 - ビス - (4 - ヒドロキシフェニル) - プロパンとエピクロロヒドリンとからなる市販の反応生成物 47.5g を、N/H 当量 36 を有するO-ケイ酸テトラ-β-アミノエチルエステル 0.9g (この製造は冒頭に述べた西ドイツ国特許出願公告

定):

	軟化温度
200℃で4時間の熱処理	: 105℃
200℃で8時間の熱処理	: 153℃
200℃で24時間の熱処理	: < 185℃

例 3

a) 例 1 の a) に記載した方法を繰り返すが、オルガノポリシロキサン 472g の代わりに、Si 結合したメトキシ基 14% を有するオルガノポリシロキサン 495g (ただしこのオルガノポリシロキサンにおいて、SiO 結合した有機機対ケイ素原子の比は 1.36 : 1.0 であり、この基の総数の 46% はフェニル基であり、残りの基はメチル基である) と、市販のキシレン異性体混合物中の 2.4% Si 結合したヒドロキシル基含有オルガノポリシロキサンの 74% の溶液 660g (ただしこのオルガノポリシロキサンにおいて、SiO 結合有機基対ケイ素原子の比は 1.46 : 1.0 であり、この基の総数の 37% はフェニル基であり、残りの SiO 結合有機基はメ

第 11 25 171 号明細書に記載されている) と混合した。混合物から試料体を注し込み成形し、これを80℃で5時間硬化させ、引き続き200℃でさらに6時間熱処理した。熱処理後、この架橋エポキシ樹脂は次のショアーD 硬度の値 (DIN 53505 により測定) を示した:

ショアーD (25℃): 84

ショアーD (200℃): ≤ 30

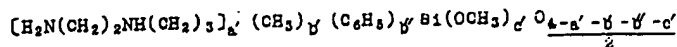
ショアーD 硬度は200℃では著しく低下した。

例 2

当量 185 ~ 220 を有する、2, 2 - ビス - (4 - ヒドロキシフェニル) - プロパンとエピクロロヒドリンとからなる反応生成物 73g (Epikote 215, Fa. Shell) をオルガノポリシロキサン 82g (この製造は例 1 の a) に記載した) と混合した。混合物を120℃で4時間硬化させ、引き続き200℃で熱処理した。次に、熱処理した架橋エポキシ樹脂について、軟化温度を測定した (DIN 53460 により測

定) と、N - (2 - アミノエチル) - 3 - アミノプロピルトリメトキシシラン 180g の代わりに N - (2 - アミノエチル) - 3 - アミノプロピルトリメトキシシラン 133g との混合物を使用した。

1 時間の蒸留の際に 2.0% の揮発率を有するオルガノポリシロキサン 1115g が、150℃で1 hPa (絶対) で得られた。こうして得られたオルガノポリシロキサンは、粘度 4.7 Pa.s (25℃)、塩基度 1.09 meq/g を有し、次の式:



[式中 a' は平均で 0.06 であり、b' は平均で 0.79 であり、c' は平均で 0.55 であり、d' は平均で 0.44 である] で表わされる。

b) 当量 185 ~ 220 を有する、2, 2 - ビス - (4 - ヒドロキシフェニル) - プロパンとエピクロロヒドリンとからなる反応生成物 20g (Epikote 215, Fa. Shell) をオルガノ

ポリシロキサン61g(この製造は前記a)に記載した)と混合した。この混合物を120℃で4時間硬化させ、引き続き200℃で24時間熱処理した。次に、熱処理した架橋エポキシ樹脂について軟化温度を測定した(DIN 53460により測定)：

200℃で24時間熱処理した：88℃

比較例2

当量185～200を有する、2,2-ビス-(4-ヒドロキシフェニル)-プロパンとエピクロロヒドリンとからなる反応生成物57.0g(Epikote 215、Fa.Shell)を市販のポリアミノアミン22.5g(Polyaminoamin V 114、Fa.Shell)と混合した。混合物を120℃で4時間硬化させ、引き続き200℃で熱処理した。熱処理した架橋エポキシ樹脂について、次の軟化温度を測定した、(DIN 53460により測定)：

軟化温度

200℃で4時間熱処理：59℃

Fa.Shell)を使用した。結果は表にまとめた。

比較例4

例4に記載したと同様の方法を繰り返すがオルガノポリシロキサン240g(この製造は例1のaに記載した)の代わりに市販のポリアミノアミド95g(Polyaminoamid V 140、Fa.Shell)を使用した。結果は表にまとめた。

表

	150℃で1000時間 の熱処理後		200℃で1000時間 の熱処理後	
	ショア-D硬度		ショア-D硬度	
	25℃	150℃	25℃	200℃
例4	76	60	77	71
比較例3	79	≪30	76	≪30
比較例4	79	55	81	≪30

市販のアミノアミドを用いて架橋させたエポキシ樹脂のショア-D硬度は150℃ないしは200℃の熱処理の後に著しく減少した。一方、本発明により使用するケイ素化合物を用いて架

200℃で8時間熱処理：63℃

200℃で24時間熱処理：69℃

例4

当量190を有する、2,2-ビス-(4-ヒドロキシフェニル)-プロパンとエピクロロヒドリンとからなる反応混合物190g(Epikote 828、Fa.Shell)をオルガノポリシロキサン240g(この製造は例1のaに記載した)と混合した。この混合物から試料体を注ぎ込み成形し、これを60℃で8時間硬化させ、引き続き150℃ないしは200℃で1000時間熱処理ないしは貯蔵した。熱処理した架橋エポキシ樹脂のショア-D硬度(DIN 53505により測定)を25℃および150℃ないしは200℃で測定した。結果を表にまとめた。

比較例3

例4に記載したと同様の方法を繰り返すがオルガノシロキサン240g(この製造は例1のbに記載した)の代わりに市販のポリアミノアミド270g(Polyaminoamid V 115、

橋させたエポキシ樹脂のショア-D硬度はほとんど変化せず、その上200℃での熱処理後の方が、150℃での熱処理後のものよりも高い、つまり増加している。

代理人 井理士 矢野敏雄



第1頁の続き

⑦発 明 者

ヨーゼフ・エステルバ
ウアー

ドイツ連邦共和国ホッホブルク・ウンターヴァイツベルク

34